



PCT/FR 03 / 03 198

MAILED 06 JAN 2004

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 04 NOV. 2003**DOCUMENT DE PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



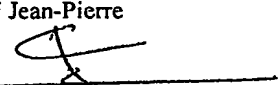
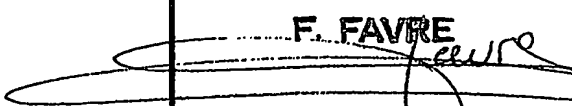
N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 30 OCT 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0213576 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 30 OCT. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RHODIA SERVICES ESSON Jean-Pierre Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon - BP 62 69192 SAINT FONS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R02138			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES	
Prénoms			
Forme juridique		SAS	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Avenue Ramboz	
	Code postal et ville	69190	SAINT FONS
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 30 OCT 2002 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0213576 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	DB 540 W / 260899
Vos références pour ce dossier : (facultatif) R02138			
6 MANDATAIRE			
Nom		ESSON	
Prénom		Jean-Pierre	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		07406	
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon BP 62	
	Code postal et ville	69192	SAINT FONS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		04 72 89 69 52	
N° de télécopie (facultatif)		04 72 89 69 68	
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ESSON Jean-Pierre 		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI F. FAVRE 	

PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'acides carboxyliques.

Elle se rapporte plus particulièrement à un procédé de fabrication d'acides
5 carboxyliques par oxydation d'hydrocarbure par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, et encore plus particulièrement à l'oxydation du cyclohexane en acide adipique.

L'acide adipique est un composé chimique important utilisé dans de nombreux
10 domaines. Ainsi, l'acide adipique peut être utilisé comme additif dans de nombreux produits tant dans le domaine alimentaire que les bétons. Toutefois, une des utilisations les plus importantes est son application comme monomère dans la fabrication de polymères dont les polyuréthanes et les polyamides.

Plusieurs procédés de fabrication d'acide adipique ont été proposés. Un des plus
15 importants, utilisé industriellement à grande échelle, consiste à oxyder en une ou deux étape(s) le cyclohexane en un mélange de cyclohexanol/cyclohexanone par un gaz contenant de l'oxygène ou par l'oxygène. Après extraction et purification du mélange cyclohexanol/cyclohexanone, ces composés sont oxydés notamment en acide adipique
20 par l'acide nitrique.

Toutefois ce procédé présente un inconvénient majeur lié à la formation de vapeur
nitreuse.

De nombreux travaux ont été effectués pour la mise au point d'un procédé d'oxydation
25 par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, d'hydrocarbures permettant d'obtenir directement les acides carboxyliques, principalement l'acide adipique.

Ces procédés sont décrits notamment dans les brevets FR2761984, FR2791667, FR2765930, US 5294739.

Généralement, la réaction est réalisée en milieu solvant, le solvant étant un acide
30 monocarboxylique comme l'acide acétique. D'autres solvants ont été proposés comme les acides carboxyliques à caractère lipophile décrits dans le brevet FR 2806079.

De nombreux brevets ont décrit les conditions opératoires de cette réaction ainsi que
les différentes étapes pour extraire les acides formés, les purifier et également recycler
35 l'hydrocarbure non oxydé ainsi que le catalyseur.

Toutefois, dans cette réaction d'oxydation, il se forme des sous-produits qui peuvent
diminuer de manière plus ou moins importante le rendement du procédé. Parmi ceux-ci,

les sous-produits à fonction alcool tel que le cyclohexanol sont particulièrement néfastes. En effet, ils peuvent réagir avec les acides formés pour donner des esters et ainsi fortement diminuer le rendement en acides carboxyliques récupérés. Selon le mode d'extraction et de séparation des acides, les esters sont soit recyclés avec l'hydrocarbure non oxydé, soit entraînés avec les acides récupérés. La présence d'esters dans le milieu réactionnel peut entraîner une baisse de l'activité du catalyseur et surtout la formation de sous produits indésirables résultant de l'oxydation de ces esters

Le problème de la formation d'esters est d'autant plus important que la réaction d'oxydation est moins sélective en acides.

Un des objectifs de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'hydrocarbures à l'aide de l'oxygène ou d'un gaz contenant de l'oxygène, dans lequel l'effet néfaste des esters formés est diminué.

A cet effet, l'invention propose un procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'un hydrocarbure avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène en présence d'un solvant à base d'acide monocarboxylique et d'un catalyseur d'oxydation se caractérisant en ce que le milieu réactionnel est traité pour séparer et extraire les acides carboxyliques formés au cours de l'oxydation et en ce qu'une hydrolyse des esters formés pendant la réaction d'oxydation est réalisée par traitement du milieu réactionnel, soit avant séparation desdits acides formés soit, après séparation desdits acides formés par traitement de la phase organique issue du milieu réactionnel.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, l'hydrolyse est réalisée par addition dans le milieu à traiter d'un acide fort et maintien dudit milieu à une température supérieure à 50°C; de préférence comprise entre 80 C et 200°C.

La durée de maintien en température est fonction de la quantité d'esters à hydrolyser et est déterminée de manière habituelle par l'homme du métier lors du réglage des paramètres de fonctionnement du procédé.

Pour réaliser l'hydrolyse, de l'eau peut être ajoutée dans le milieu à traiter. Toutefois, cette addition d'eau peut être supprimée si la quantité présente dans le milieu ou l'eau ajoutée avec l'acide fort est suffisante.

Comme acide fort convenable pour l'invention, les acides présentant un pKa inférieur à 2 sont préférés. A titre d'exemple, on peut citer les acides sulfonique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique, bromhydrique, orthophosphorique, triflique ou analogues.

Généralement, la quantité d'acide fort ajoutée est définie pour avoir une concentration pondérale inférieure à 5% environ par rapport au poids du milieu réactionnel, de préférence comprise entre 0,1 et 5%, avantageusement entre 0,1 et 2%.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'acide fort est ajouté sous forme pure, de préférence sous forme d'une solution concentrée.

5 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, l'acide fort est ajouté sous forme supportée ou fixée sur un matériau inerte tel qu'une résine. Ce mode de réalisation permet de mettre en œuvre l'hydrolyse dans des conditions idéales et de pouvoir séparer et récupérer aisément l'acide fort. Comme composés acides convenables pour l'invention on peut citer à titre d'exemple les résines sulfoniques. Toutefois, tout autre résine équivalente ou support de fonctions acides fort pourra être utilisé, l'invention n'étant pas
10 limitée à l'utilisation des résines sulfoniques.

Dans un mode de réalisation de l'invention, l'extraction ou séparation du milieu réactionnel des acides carboxyliques formés est effectuée par décantation du milieu réactionnel en deux phases, une phase aqueuse et une phase organique. Cette
15 décantation est obtenue ou favorisée directement par refroidissement du milieu réactionnel, dans le cas où la concentration de l'eau présente dans ledit milieu est suffisante pour obtenir la formation de deux phases. Dans le cas où la quantité d'eau présente n'est pas suffisante, une quantité d'eau supplémentaire est ajoutée au milieu réactionnel avant de réaliser la décantation, avant ou après refroidissement.

20 Dans un autre mode de réalisation de l'invention, l'extraction des acides carboxyliques formés peut être réalisée par une extraction liquide/liquide par traitement du milieu réactionnel issu du réacteur par un liquide d'extraction.

Le solvant acide monocarboxylique présent dans le milieu réactionnel est
25 avantageusement insoluble dans le liquide d'extraction.

Les produits sont considérés, au sens du brevet, comme insolubles dans le liquide d'extraction si leur solubilité dans ledit liquide, mesurée à 90°C et sous pression atmosphérique, est inférieure ou égale à 10 % en poids par rapport au liquide.

Selon l'invention, l'hydrolyse des esters est réalisée avantageusement dans le milieu
30 obtenu après extraction des acides carboxyliques selon un des modes de réalisation décrits ci-dessus, ou par filtration si l'acide carboxylique produit cristallise après refroidissement du milieu réactionnel.

Toutefois, l'hydrolyse des esters peut, selon l'invention, également être réalisée dans le milieu réactionnel avant l'extraction ou la séparation des acides carboxyliques formés.
35 Dans ce mode de réalisation, les acides seront extraits ou récupérés selon les techniques décrites ci-dessus à partir du milieu après mise en œuvre de l'hydrolyse des esters.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le traitement par un acide fort est réalisé avantageusement après élimination par évaporation ou distillation des composés organiques présentant un point d'ébullition inférieur ou égal à celui des alcools et/ou cétones formés pendant la réaction d'oxydation. Ainsi, dans le cas de l'oxydation du cyclohexane, le cyclohexane qui n'a pas réagi et tous les composés organiques formés qui ont un point d'ébullition inférieur à celui de l'alcool et de la cétone (le cyclohexanol ou la cyclohexanone dans le cas de l'oxydation du cyclohexane) sont séparés du milieu par distillation et de préférence, recyclés dans l'étape d'oxydation. L'alcool et la cétone (cyclohexanol et la cyclohexanone) sont également séparés et recyclés au cours de cette étape. Toutefois, le traitement par un acide fort peut également être pratiqué sur le milieu réactionnel avant la séparation par distillation des composés organiques décrits ci-dessus.

Selon une autre caractéristique de l'invention, le milieu réactionnel après hydrolyse des esters est traité pour d'une part séparer les alcools formés et d'autre part récupérer les acides formés et le solvant monocarboxylique. La séparation des alcools formés tels que le cyclohexanol dans le cas de l'oxydation du cyclohexane est obtenue avantageusement par distillation. Le solvant monocarboxylique est recyclé après séparation des acides formés au cours de l'hydrolyse. Cette séparation est obtenue avantageusement, par extraction par un solvant desdits acides formés, tel que l'eau. Elle est réalisée soit par addition du solvant d'extraction et séparation des phases aqueuse et organique par décantation soit dans un procédé et dispositif d'extraction liquide/liquide, le solvant d'oxydation formant la phase organique

L'alcool (cyclohexanol) séparé est, avantageusement, recyclé à l'étape d'oxydation. Le milieu obtenu après séparation des alcools peut être traité pour récupérer les acides carboxyliques présents par précipitation, cristallisation ou tout autre méthode.

Avantageusement, le solvant d'oxydation présent dans le milieu obtenu après séparation de l'alcool est séparé des acides dicarboxyliques ou de la phase aqueuse présente par, notamment, les techniques décrites ci-dessus. Le solvant d'oxydation ainsi séparé est recyclé dans l'étape d'oxydation après avantageusement une purification, par exemple par distillation. La phase aqueuse contenant les acides formés lors de l'hydrolyse est, après extraction ou séparation du solvant d'oxydation, avantageusement mélangée avec la phase aqueuse contenant les diacides formés lors de l'oxydation extraites en sortie d'étape d'oxydation ou obtenue dans l'étape d'extraction de ces diacides ou traitée directement pour récupérer les acides présents. Cette phase aqueuse contenant les diacides formés lors de l'hydrolyse peut également être mélangée au milieu d'oxydation sortant de l'étape d'oxydation avant l'extraction des diacides formés.

Le milieu obtenu après séparation des alcools peut également être introduit dans l'étape d'extraction liquide/liquide des acides carboxyliques formés notamment quand l'acide fort utilisé pour réaliser l'hydrolyse est sous forme supportée, donc facilement séparable du milieu avant son introduction dans l'étape d'extraction liquide/liquide.

5

Le milieu réactionnel est généralement obtenu à partir de l'oxydation par l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène, d'un hydrocarbure, plus particulièrement d'un hydrocarbure cycloaliphatique arylaliphatiques tels que le cyclohexane, le cyclododécane. La réaction d'oxydation est généralement mise en œuvre en présence d'un solvant. Ce solvant peut être de nature très variée dans la mesure où il n'est pas sensiblement oxydable dans les conditions réactionnelles. Il peut être notamment choisi parmi les solvants protiques polaires et les solvants aprotiques polaires. Comme solvants protiques polaires, on peut citer par exemple les acides carboxyliques ne possédant que des atomes d'hydrogène primaires ou secondaires, en particulier les acides aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone tels que l'acide acétique, les acides perfluoroalkylcarboxyliques tel que l'acide trifluoroacétique, les alcools tels que le tertibutanol, les hydrocarbures halogénés tel que le dichlorométhane, les cétones telles que l'acétone. Comme solvants aprotiques polaires, on peut citer par exemple les esters d'alkyle inférieur (=radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone) d'acides carboxyliques, en particulier des acides carboxyliques aliphatiques ayant de 2 à 9 atomes de carbone ou des acides perfluoroalkylcarboxyliques, la tétraméthylènesulfone (ou sulfolane) ou l'acétonitrile, benzonitrile.

Le solvant peut également être choisi parmi les acides carboxyliques à caractère lipophile.

Par composé acide lipophile convenable pour l'invention, on entend les composés acides aromatiques, aliphatiques, arylaliphatiques ou alkylaromatiques comprenant au moins 6 atomes de carbones, pouvant comprendre plusieurs fonctions acides et présentant une faible solubilité dans l'eau, c'est à dire une solubilité inférieure à 10. % en poids à température ambiante (10°C - 30°C).

Comme composé organique lipophile on peut citer par exemple, les acides hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, éthyl-2 hexanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque, dodécanoïque, stéarique (octadécanoïque) et leurs dérivés perméthylés (substitution totale des hydrogènes des groupes méthylènes par le groupe méthyle), l'acide 2-octadécylsuccinique, 3,5-ditertiobutylbenzoïque, 4-tertiobutylbenzoïque, 4-octylbenzoïque, l'hydrogéoorthophtalate de tertibutyle, les acides naphéniques ou anthracéniques substitués par des groupements alkyles, de préférence de type tertibutyle, les dérivés substitués des acides phthaliques, les diacides gras comme le dimère d'acide gras. On peut également citer les acides appartenant aux familles

précédentes et porteurs de différents substituants électrodonneurs (groupements avec hétéroatome du type O ou N) ou électroaccepteurs (halogènes, sulfonimides, groupements nitro, sulfonato ou analogues).

De manière générale, le solvant est choisi pour obtenir avantageusement une phase
5 homogène dans les conditions de température et de pression auxquelles est mis en œuvre la réaction d'oxydation. Pour cela, il est avantageux que la solubilité du solvant dans l'hydrocarbure ou le milieu réactionnel soit au moins supérieure à 2 % en poids, et qu'au moins une phase liquide homogène comprenant au moins une partie des hydrocarbures à oxyder et une partie du solvant soit formée.

10 Avantageusement, le solvant est choisi parmi ceux qui sont peu solubles dans l'eau, c'est à dire qui présentent une solubilité dans l'eau inférieure à 10 % en poids à température ambiante (10-30°C).

Toutefois, il est possible sans sortir du cadre de l'invention, d'utiliser un solvant présentant une solubilité dans l'eau supérieure à celle indiquée précédemment si le
15 coefficient de partage de ce composé entre la ou les phases organiques du milieu réactionnel constituées essentiellement par l'hydrocarbure à oxyder, les intermédiaires d'oxydation et la phase non organique comprenant l'eau formée pendant la réaction d'oxydation permet d'obtenir une concentration du solvant dans ladite phase aqueuse inférieure à 10 % en poids.

20 L'oxydation est réalisée, en général, en présence d'un catalyseur. Ce catalyseur comprend avantageusement un élément métallique choisi dans le groupe comprenant Cu, Ag, Au, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, Sc, In, Tl, Y, Ga, Ti, Zr, Hf, Ge, Sn, Pb, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, les lanthanides comme Ce et les combinaisons de ceux-ci.

25 Ces éléments catalytiques sont mis en œuvre soit sous forme de composés avantageusement au moins partiellement solubles dans le milieu liquide d'oxydation aux conditions de mise en œuvre de la réaction d'oxydation, soit supportés, absorbés ou liés à un support inerte tel que silice, alumine, par exemple.

Le catalyseur est de préférence, notamment aux conditions de mise en œuvre de la
30 réaction d'oxydation :

- soit soluble dans l'hydrocarbure à oxyder,
- soit soluble dans le composé acide lipophile,
- soit soluble dans le mélange hydrocarbure/composé acide lipophile formant une phase liquide homogène aux conditions de mise en œuvre de la réaction.

35 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur utilisé est soluble dans l'un de ces milieux à température ambiante ou à la température de recyclage de ces milieux dans une nouvelle oxydation.

Par le terme soluble, on entend que le catalyseur soit au moins partiellement soluble dans le milieu considéré.

Dans le cas d'une catalyse hétérogène, les éléments métalliques catalytiquement actifs sont supportés ou incorporés dans une matrice minérale micro ou mésoporeuse ou dans une matrice polymérique ou sont sous forme de complexes organométalliques greffés sur un support organique ou minéral. Par incorporé, on entend que le métal est un élément du support ou que l'on travaille avec des complexes stériquement piégés dans des structures poreuses dans les conditions de l'oxydation.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le catalyseur homogène ou hétérogène est constitué de sels ou de complexes de métaux des groupes IVb (groupe du Ti), Vb (groupe du V), VIb (groupe du Cr), VIIb (groupe du Mn), VIII (groupe du Fe ou Co ou Ni), Ib (groupe du Cu) et cérium, seuls ou en mélange. Les éléments préférés sont, en particulier, Mn et/ou Co en association avec un ou plusieurs éléments choisis dans le groupe comprenant Zr, Hf, Ce, Hf, Fe. Les concentrations en métal dans le milieu liquide d'oxydation varient entre 0,00001 et 5 % (% poids), de préférence entre 0,001 % et 2 %.

Par ailleurs, la concentration en solvant dans le milieu réactionnel est avantageusement déterminé pour avoir un rapport molaire entre le nombre de molécules de solvant et le nombre de métal d'élément catalytique compris entre 0,5 et 100 000, de préférence entre 1 et 5000.

La concentration en solvant dans le milieu liquide d'oxydation peut varier dans de larges limites. Ainsi, elle peut être comprise entre 1 et 99 % en poids par rapport au poids total du milieu liquide, plus avantageusement elle peut être comprise entre 2 et 50 % en poids du milieu liquide.

Il est également possible, sans pour cela sortir du cadre de l'invention, d'utiliser le solvant en association avec un autre composé qui peut notamment avoir comme effet d'améliorer la productivité et/ou la sélectivité de la réaction d'oxydation en acide adipique, et notamment la solubilisation de l'oxygène.

Comme exemples de tels composés, on peut citer, en particulier, les nitriles, les composés hydroxyimides les composés halogénés, plus avantageusement les composés fluorés. Comme composés plus particulièrement convenables, on peut citer les nitriles comme l'acétonitrile, le benzonitrile, les imides appartenant à la famille décrite dans la demande brevet Ep 0824962, et plus particulièrement la N-hydroxysuccinimide (NHS) ou la N-hydroxyphthalimide (NHPI), les dérivés halogénés comme le dichlorométhane, les composés fluorés comme :

- Hydrocarbures aliphatiques fluorés ou perfluorés cycliques ou acycliques,
- hydrocarbures fluorés aromatiques tels le perfluorotoluène, perfluorométhylcyclohexane, perfluoroheptane, perfluorooctane, perfluorononane,

perfluorodécane, perfluorométhyldecane, α, α, α -trifluorotoluène, 1,3-bis (méthyl trifluoro) benzène).

- Esters perfluorés ou fluorés tels que perfluorooctanoates d'alkyle, perfluoronanoates d'alkyle.
- 5 - Cétones fluorées ou perfluorées telles que acétone perfluorée.
- Alcools fluorés ou perfluorés tels que hexanol, octanol, nonanol, décaneol perfluorés, t-butanol perfluoré, isopropanol perfluoré, hexafluoro-1,1,1,3,3,3-propanol-2.
- Nitriles fluorés ou perfluorés tels que acétonitrile perfluoré.
- 10 - Acides fluorés ou perfluorés tels que acides trifluorométhylbenzoïque, acide pentafluorobenzoïque, acide hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, nonanoïque perfluorés, acide adipique perfluoré.
- Halogénures fluorés ou perfluorés tels que iodo octane perfluoré, bromooctane perfluoré.
- 15 - Amines fluorées ou perfluorées tels que tripropylamine perfluorée, tributylamine perfluorée, tripentylamine perfluorée.

L'invention s'applique plus particulièrement à l'oxydation de composés cycloaliphatiques tels que le cyclohexane, le cyclododécane en diacides linéaires correspondants, l'acide adipique, l'acide dodécanoïque.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, elle concerne l'oxydation directe du cyclohexane en acide adipique, par un gaz contenant de l'oxygène, en milieu liquide et en présence d'un catalyseur au manganèse.

La réaction d'oxydation est mise en œuvre à une température comprise entre 50°C et 200°C, de préférence entre 70°C et 180°C. Elle peut être réalisée sous pression atmosphérique. Toutefois, elle est généralement mise en œuvre sous pression pour maintenir les composants du milieu réactionnel sous forme liquide. La pression peut être comprise entre 10Kpa (0,1 bar) et 20000 Kpa (200 bars), de préférence entre 100 Kpa (1 bar) et 10000 Kpa (100 bars).

L'oxygène utilisé peut être sous forme pure ou en mélange avec un gaz inerte tel que l'azote ou l'hélium. On peut également utiliser de l'air plus ou moins enrichi en oxygène. La quantité d'oxygène alimentée dans le milieu est avantageusement comprise entre 1 et 1000 moles par mole de composés à oxyder.

Le procédé d'oxydation peut être réalisé de manière continue ou selon un procédé discontinu. Avantageusement, le milieu réactionnel liquide sorti du réacteur est traité selon des procédés connus permettant d'une part de séparer et récupérer le diacide produits et d'autre part de recycler les composés organiques non oxydés ou

partiellement oxydés comme le cyclohexane, le cyclohexanol et/ou la cyclohexanone, le catalyseur et le composé acide.

Il est avantageux de mettre en œuvre également un composé initiateur de la réaction d'oxydation, tel que par exemple une cétone, un alcool, un aldéhyde ou un hydroperoxyde. La cyclohexanone, le cyclohexanol et l'hydroperoxyde de cyclohexyle qui sont des intermédiaires réactionnels dans le cas de l'oxydation du cyclohexane, sont tout particulièrement indiqués. Généralement l'initiateur représente de 0,01 % à 20 % en poids du poids du mélange réactionnel mis en œuvre, sans que ces proportions aient une valeur critique. L'initiateur est surtout utile lors du démarrage de l'oxydation. Il peut être introduit dès le début de la réaction.

L'oxydation peut également être mise en œuvre en présence d'eau introduite dès le stade initial du procédé.

Comme indiqué ci-dessus, le mélange réactionnel issu de l'oxydation est soumis à différentes opérations de séparation de certains de ses constituants pour, par exemple, permettre leur recyclage au niveau de l'oxydation et la récupération des acides produits.

Selon une première variante du procédé, on peut soumettre tout d'abord le mélange réactionnel brut à un refroidissement à une température de 16°C à 30°C par exemple, ce qui occasionne la cristallisation d'au moins une partie de l'acide formé. On obtient ainsi un milieu comprenant une phase solide constituée essentiellement d'acide, au moins une phase liquide organique contenant essentiellement le composé à oxyder n'ayant pas réagi, éventuellement le composé acide et les intermédiaires d'oxydation, (ou plusieurs phases organiques si le composé acide et l'hydrocarbure ne sont pas totalement miscibles à basse température) et une phase liquide aqueuse contenant essentiellement des sous produits acides de l'oxydation et l'eau formée. Le catalyseur peut se trouver dans une des phases organiques s'il est soluble dans ladite phase, ou dans la phase aqueuse inférieure.

Après filtration ou centrifugation du solide, on procède s'il y a lieu à la séparation par décantation des phases liquides organique et aqueuse constituant le filtrat ou le centrifugeat : la ou les phases organiques peuvent être recyclées dans une nouvelle réaction d'oxydation.

Il peut être avantageux de procéder, préalablement à l'opération de cristallisation de l'acide, à une concentration du mélange réactionnel.

Selon une deuxième variante du procédé, on peut soutirer à chaud le mélange réactionnel brut final. Le mélange réactionnel décante alors en au moins deux phases liquides : une ou plusieurs phases organiques contenant essentiellement l'hydrocarbure n'ayant pas réagi, le composé acide, les intermédiaires d'oxydation et une phase liquide aqueuse contenant essentiellement les acides formés, l'eau formée et/ou additionnée. Selon la solubilité et la nature du catalyseur celui-ci peut être présent dans la ou les

phases organiques, récupéré par séparation solide/liquide avant précipitation ou cristallisation de l'acide formé dans le cas d'une catalyse hétérogène ou s'il est soluble dans la phase aqueuse, extrait par extraction liquide/liquide, sur résine ou électrodialyse.

Comme dans la première variante, on procède à la séparation par décantation des phases liquides : la ou les phases organiques peuvent être recyclées dans une nouvelle réaction d'oxydation.

Selon une troisième variante du procédé de l'invention, le milieu réactionnel soutiré du réacteur à chaud ou après refroidissement est introduit dans une étape d'extraction liquide/liquide des acides carboxyliques formés. Le liquide d'extraction est généralement l'eau dans laquelle les acides formés sont solubles, les composés organiques, hydrocarbures, alcool, cétones, esters sont insolubles ainsi que le solvant utilisé dans l'étape d'oxydation.

Comme précédemment, le catalyseur peut se trouver dans la fraction organique et sera recyclé dans le milieu réactionnel. Il peut également se retrouver dans la fraction contenant les acides carboxyliques appelée pour plus de simplicité, phase aqueuse. Le catalyseur est récupéré selon les techniques habituelles et listées ci-dessus.

Selon la présente invention et un premier mode de réalisation de celle-ci, l'étape d'hydrolyse par addition d'un acide et maintien en température est réalisée sur le milieu réactionnel avant séparation de l'acide carboxylique ou sur le milieu recueilli après décantation ou filtration de l'acide cristallisé.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, l'hydrolyse des esters est réalisée par addition d'un acide dans la phase organique liquide séparée, avant le recyclage dans le réacteur d'oxydation et éventuellement de l'eau.

Dans ces deux modes de réalisation, il peut être avantageux de séparer, préalablement à l'addition de l'acide fort, les composés organiques tels que l'hydrocarbure qui n'a pas réagi, les alcools et cétones formés et tous les autres produits présentant un point d'ébullition plus bas que les dits alcools et cétones.

Dans ces différents modes de réalisation, l'acide carboxylique récupéré peut être purifié selon les techniques habituelles et décrites dans de nombreux documents, par exemple par cristallisation et recristallisation dans différents solvants tels que l'eau, l'acide acétique ou d'autres solvants organiques. Des procédés de purification sont notamment décrits dans les brevets français n° 2749299 et 2749300.

De même si le catalyseur n'est pas recyclé entièrement avec la phase organique, et est en partie ou totalement extrait avec la phase aqueuse, il sera avantageusement extrait de la phase aqueuse par différentes techniques tels que l'extraction liquide/liquide, l'électrodialyse, traitement sur résine échangeuses d'ions par exemple.

Le procédé de l'invention permet de limiter la formation de sous-produits notamment formés par l'oxydation des esters si ceux-ci ne sont pas éliminés avant le recyclage. De

plus, l'élimination des esters et la limitation de la formation de sous-produits permettent notamment de maintenir l'activité du catalyseur d'oxydation et de faciliter l'extraction des diacides formés du milieu d'oxydation.

5 D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

Exemple 1-A et 1-B :

- Oxydation :

10

Dans un réacteur de 1,5L sont placés 4g de cobalt tetrahydrate, 357 g d'acide acétique, 290g de cyclohexane et 3,6 g de cyclohexanone (initiateur). Le mélange est agité à 105°C sous une pression de 20 bar et sous un flux continu de gaz contenant de l'azote et de l'oxygène. Après avoir consommé 50 L d'oxygène, une solution cyclohexanique et
15 une solution d'acide acétique contenant 1,1% massique de cobalt sont injectées en continu, le niveau dans le réacteur étant maintenu constant. La masse réactionnelle est récupérée dans une recette en verre maintenue à 70°C.

20

Le mélange réactionnel obtenu en continu est distillé sous vide (120-145°C, 0,6 à 0,3 bar). Sur une masse de 2340 g engagée à la distillation, un pied de distillation de 510 g est récupéré. Ce pied constitue "le mélange réactionnel après distillation des légers" traité dans l'exemple 1-A ci-dessous.

25

Pour l'exemple 1-B, le mélange réactionnel utilisé est le "mélange réactionnel après distillation des légers" ci-dessus ayant subi une élimination complémentaire des composés cyclohexanol/cyclohexanone (ci-après désigné « olone ») par une distillation azéotropique en présence d'eau.

1-A Hydrolyse sans catalyseur

30

L'hydrolyse du mélange réactionnel après distillation des légers (18.6 g) est réalisée en présence de H₂O (7.2 g) soit un rapport molaire eau/esters = 77.5. Le mélange est agitée à 115 °C pendant 18 h, avec élimination du cyclohexanol en continu par un "Dean-Starck".

Dans ces conditions 20 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

35

1-B Hydrolyse en présence d'un catalyseur

L'hydrolyse du mélange réactionnel après distillation des légers et distillation azéotropique de l'olone (15.3 g) est réalisée en présence de H₂O (12.1 g dont 4.8 g de solution nitrique 2N). Le mélange est agitée à 127 °C pendant 18 h, avec élimination du cyclohexanol en continu par un "Dean-Starck".

Dans ces conditions 90 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

Exemples 2-A et 2-B:

10

Dans ces exemples, le "mélange réactionnel en sortie de réacteur" est obtenu comme suit :

Dans un réacteur de 1,5L sont placés 522 g de cyclohexane, 55 g d'acide tertibutylbenzoïque et 6 g de cyclohexanone (initiateur). Du manganèse et du cobalt sont ajoutés en quantités respectives de 50 et 20 ppm massiques.

Le mélange est agité sous 130°C, 20 Bar durant 150 min sous un flux continu de gaz contenant de l'azote et de l'oxygène. Après avoir consommé 63 L d'oxygène, le flux gazeux est arrêté, le mélange refroidi et le réacteur est dépressurisé. Une masse de 300g d'eau est ajoutée dans le réacteur sous faible agitation. Le contenu du réacteur est transféré dans un décanteur. Après décantation deux phases sont récupérées: une phase inférieure dite aqueuse qui contient essentiellement les diacides produits et les métaux de catalyse et une phase supérieure dite organique qui contient essentiellement du cyclohexane, l'acide tertibutylbenzoïque, de la cyclohexanone du cyclohexanol et d'autres sous-produits de la réaction dont des esters.

25

2-A Hydrolyse avec résines PUROLITE NRW160

L'hydrolyse du mélange réactionnel en sortie de réacteur (5,37 g) est réalisée en présence de H₂O (5,14 g) et d'une résine sulfonique commercialisée par la société ALDRICH sous la dénomination PUROLITE NRW160 (1,01 g). Le mélange est agitée à 80 °C pendant 4 h.

Dans ces conditions environ 30 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

2-B Hydrolyse avec résines PUROLITE NRW160

L'hydrolyse du mélange réactionnel en sortie de réacteur (5,28 g) est réalisée en présence de H₂O (5,07 g) et d'une résine sulfonique purolite NRW160 (5,03 g). Le mélange est agitée à 100 °C pendant 4 h.

- 5 Dans ces conditions environ 70 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

Exemple 3: Hydrolyse en présence de H₂SO₄

- 10 L'hydrolyse d' un mélange réactionnel après distillation des légers correspondants à celui utilisé dans l'exemple 1-A (2,6 g dont 0,55 g d'esters) est réalisée en présence de H₂O et H₂SO₄ (1 g eau dont 1% massique de H₂SO₄). Le mélange est agitée à 160 °C pendant 12 h.

Dans ces conditions environ 85 % des esters de cyclohexyle sont hydrolysés.

REVENDICATIONS

- 5 1- Procédé de fabrication d'acides carboxyliques par oxydation d'un hydrocarbure avec de l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène en présence d'un solvant à base d'acides monocarboxyliques et d'un catalyseur d'oxydation, caractérisé en ce qu'une étape d'hydrolyse des esters formés est réalisée par traitement du milieu réactionnel avant extraction des acides carboxyliques ou par traitement de la phase organique issue du milieu réactionnel après extraction des acides carboxyliques formés.
- 10 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'hydrolyse est réalisée par addition au milieu à traiter d'un acide fort et maintien dudit milieu à une température supérieure à 50°C, de préférence entre 80 et 200°C.
- 15 3- Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide fort est choisi pour les acides présentant un pka inférieur ou égal à 2.
- 20 4- Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que l'acide fort est supporté ou fixé sur un matériau inerte tel qu'une résine.
- 5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en que les résines comprenant un acide fort sont choisies dans le groupe comprenant les acides sulfoniques.
- 25 6- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la séparation des acides carboxyliques produits du milieu réactionnel est réalisée par décantation.
- 30 7- Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la séparation des acides carboxyliques produits du milieu réactionnel est obtenue par extraction liquide/liquide.
- 35 8- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase organique obtenue après séparation des acides carboxyliques et hydrolyse des esters est recyclée à l'étape d'oxydation.
- 9- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase organique récupérée après séparation des diacides formés est soumise à

une distillation des composés de point d'ébullition égal ou inférieur à celui de l'alcool formé pendant l'étape d'oxydation, avant l'étape d'hydrolyse.

- 5 10- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les acides formés pendant l'étape d'hydrolyse sont extraits du milieu par un solvant desdits acides.
- 10 11- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant d'oxydation présent dans le milieu d'hydrolyse est extrait et purifié avant recyclage à l'étape d'oxydation.
- 15 12- Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que les acides récupérés à partir du milieu d'hydrolyse sont mélangés aux diacides extraits du milieu d'oxydation ou dans le milieu d'oxydation avant extraction des diacides.
- 20 13- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que l'hydrocarbure est un cycloalcane.
- 25 14- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cycloalcane est choisi dans le groupe comprenant le cyclohexane, le cyclododécane.
- 30 15- Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant est choisi dans le groupe comprenant les acides monocarboxyliques comprenant de 1 à 6 atomes de carbone, les acides à caractère lipophile comprenant de 7 à 20 atomes de carbone.
- 35 16- Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les acides lipophiles sont choisis dans le groupe comprenant les acides hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, éthyl-2 hexanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque, dodécanoïque, stéarique (octadécanoïque) et leurs dérivés perméthylés, l'acide 2-octadécylsuccinique, 3,5-ditertiobutylbenzoïque, 4-tertiobutylbenzoïque, 4-octylbenzoïque, l'hydrogéoorthophtalate de tertibutyle, les acides naphéniques ou anthracéniques substitués par des groupements alkyles, les dérivés substitués des acides phéniques, les diacides gras

- 17-Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'acide lipophile est choisi dans le groupe comprenant les dimères d'acides gras ou les acides naphténiques ou anthracéniques substitués par des groupements tertibutyles.
- 5 18-Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le catalyseur est choisi dans le groupe des métaux de transition.
- 10 19-Procédé selon la revendication 18 caractérisé en ce que le catalyseur est à base de manganèse en association avec un cocatalyseur choisi dans le groupe comprenant le cobalt, le zirconium, le cérium, l'hafnium, le fer.
- 15 20-Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que les acides polycarboxyliques produits sont choisis dans le groupe comprenant l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide dodécanedioïque et/ou un mélange de ceux-ci.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

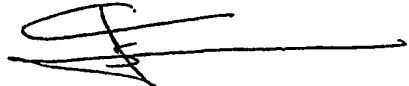
26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1/1.
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R02138	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02-13576	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE FABRICATION D'ACIDES CARBOXYLIQUES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : RHODIA POLYAMIDE INTERMEDIATES Avenue Ramboz BP 33 69192 SAINT-FONS			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BONNET	
Prénoms		Didier	
Adresse	Rue	45, Boulevard des Canuts	
	Code postal et ville	69004	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		IRELAND	
Prénoms		Tania	
Adresse	Rue	53, rue Franklin	
	Code postal et ville	69002	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		SIMONATO	
Prénoms		Jean-Pierre	
Adresse	Rue	7, rue François Gérin	
	Code postal et ville	38360	SASSENAGE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ESSON Jean-Pierre			

PCT Application
FR0303198

